PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-123328

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.CI. D01F 8/04

A01K 91/00

D01F 1/04

D01F 8/10

D01F 8/12

(21)Application number : 11-299537

(22)Date of filing : 21.10.1999

(71)Applicant : TORAY IND INC
TORAY MONOFILAMENT CO LTD

(72)Inventor : MASUDA TOYOHIKO
MAEDA YUHEI
AMANO KIYOSHI
ABE MASASHI

(54) NOCTILUCENT CONJUGATE FIBER AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a water-resistant noctilucent sheath-core conjugate fiber continuously having an excellent luminous fluorescent property even under an environment brought into contact with water, and to provide a fishing line and other various fiber products using the water-resistant noctilucent conjugate fiber.

SOLUTION: A noctilucent conjugate fiber in which a component forming a part of at least the inner layer comprises a thermoplastic polymer (A) containing a luminous fluorescent pigment and in which a thermoplastic polymer (B) forming the outermost layer comprises a polymer having a water absorption of ≤0.5 wt.% measured according

to ASTM-D570.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2001－123328
（P2001－123328A）
(43)公開日　平成13年５月８日(2001.5.8)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	Ｆ Ｉ		テーマコード（参考）
Ｄ０１Ｆ　8/04		Ｄ０１Ｆ　8/04	Ｚ	２Ｂ１０７
Ａ０１Ｋ　91/00		1/04		４Ｌ０３５
Ｄ０１Ｆ　1/04		8/10	Ａ	４Ｌ０４１
8/10		8/12	Ｚ	
8/12		Ａ０１Ｋ　91/00	Ｆ	

審査請求　未請求　請求項の数14　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願平11－299537
(22)出願日　平成11年10月21日(1999.10.21)

(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(71)出願人　000219288
東レ・モノフィラメント株式会社
愛知県岡崎市昭和町字河原１番地
(72)発明者　増田　豊彦
静岡県三島市4845番地　東レ株式会社三島工場内
(74)代理人　100093665
弁理士　蛯谷　厚志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　夜光性複合繊維およびその用途

(57)【要約】
【課題】　水と接触する環境下でも継続して優れた蓄光蛍光性を有する耐水夜光性芯鞘複合繊維、ならびに該耐水夜光性複合繊維を使用した釣り糸および他の種々の繊維製品を提供する。
【解決手段】　複合繊維における、少なくとも内層の一部を構成する成分が蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）からなり、最表層を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）がＡＳＴＭ－Ｄ５７０に準じて測定した吸水率が０．５重量%以下のポリマからなる夜光性複合繊維。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　複合繊維における、少なくとも内層の一部を構成する成分が蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）からなり、最表層を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）がＡＳＴＭ－Ｄ５７０に準じて測定した吸水率が０．５重量%以下のポリマからなる夜光性複合繊維。

【請求項２】　蓄光性蛍光顔料として、$M^{I}_{1-x}M^{II}_{x}O_{1-x}$（ただし$M^{I}$はカルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれた少なくとも１つ以上の金属元素にマグネシウムを前記した１つ以上の金属元素に対するモル%で０～５０%添加したものからなり、M^{II}はアルミニウム、ホウ素、ガリウムから選ばれた少なくとも１つ以上の元素であり、Ｘは－０．３３≦Ｘ≦０．６０の範囲を表す。）で表される化合物に、賦活剤として、M^{I}で表される金属原子に対するモル%で０～１０%のユウロピウムおよびユウロピウム以外のランタノイド系元素を配位させた化合物結晶を粉砕・分級した粒子を用いたことを特徴とする請求項１記載の夜光性複合繊維。

【請求項３】　蓄光性蛍光顔料のレーザー回折散乱法による平均粒径（累積粒径分布率５０%（Ｄ５０））が１．０～３．５μmの範囲あることを特徴とする請求項１～２のいずれか１項記載の夜光性複合繊維。

【請求項４】　夜光性複合繊維を構成する熱可塑性ポリマ（Ａ）がポリアミドである請求項１～３のいずれか１項記載の夜光性複合繊維。

【請求項５】　ポリアミドがポリカプロアミドである請求項４記載の夜光性複合繊維。

【請求項６】　夜光性複合繊維を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）がフッ素樹脂である請求項１～５のいずれか１項記載の夜光性複合繊維。

【請求項７】　フッ素樹脂が、ポリフッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・弗化ビニリデン三元共重合体である請求項６記載の夜光性複合繊維。

【請求項８】　夜光性複合繊維が３重芯鞘複合繊維または海島型複合繊維である請求項１～７のいずれか１項記載の夜光性複合繊維。

【請求項９】　夜光性複合繊維がモノフィラメントである請求項１～８のいずれか１項記載の夜光性複合繊維。

【請求項１０】　ＪＩＳ　Ｌ１０１３の規定に準じて測定した引張強度が３．７５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であることを特徴とする請求項９記載の蓄光性モノフィラメント。

【請求項１１】　夜光性複合繊維に対する蓄光性顔料の含有率が、０．５～２０重量%の範囲である請求項１～１０のいずれか１項記載の夜光性複合繊維。

【請求項１２】　請求項１～１１のいずれか１項記載の夜光性複合繊維を少なくとも１部に使用した繊維製品。

【請求項１３】　繊維製品が釣り糸である、請求項１２記載の繊維製品。

2

【請求項１４】　繊維製品が、衣料用、敷物用、装飾用、誘導用および擬装用から選ばれた少なくとも１種であるである、請求項１２記載の繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、長時間の蓄光・発光特性を有し、かつ、水に濡れた場合でも蓄光・発光性能が低下することのない、蓄光性蛍光顔料を含有する複合モノフィラメント等の夜光性複合繊維および該夜光性複合繊維を使用した釣り糸等の各種の繊維製品に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】夜光性繊維は、暗所でも存在が視認できる各種繊維製品の素材として従来から種々の提案が行われてきた。

【０００３】本発明の属する、蓄光性蛍光顔料を含有する夜光性繊維に関する従来の提案としては、例えば、繊維原料に蓄光性蛍光顔料を混入した中空の発光繊維（特開平２－５３９０８号公報）、蓄光性蛍光顔料を１０重量%以上含有するポリマーを芯成分とし、透明性ポリマを鞘成分とする複合蓄光繊維（特開平２－１１２４１４号公報）、糸本体に夜光塗料を含有した釣用道糸（特開平１０－１１３１０７号公報）、特定の蓄光性蛍光体を熱可塑性樹脂に配合して形成した蓄光性蛍光を有する繊維製品（特開平８－１２７９３７号公報）および特定範囲の融点または軟化点差があるポリマ（Ａ）とポリマ（Ｂ）とからなり、ポリマ（Ｂ）が繊維表面を形成し、ポリマ（Ａ）に特定粒径の蓄光蛍光粒子を含有する複合繊維（特開平１１－１８２４号公報）が知られている。

【０００４】ところで、繊維に夜光性を発現させるために使用する蓄光性蛍光体顔料は、水と接触することで急速に反応し蓄光蛍光性を示さない化合物に変質する性質を有している。このため蓄光性蛍光体顔料含有する繊維は、水中および雨天下における使用、洗濯、コーヒーやジュースの付着および高湿下における使用等によって繊維内部に水分が浸入すると夜光性が発現しなくなるという欠点を有していた。

【０００５】しかしながら上記した従来の提案においては、蓄光性蛍光体顔料を含有する夜光繊維の耐水性改善の思想を掲げた提案は皆無であった。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、水と接触する様々な環境下でも継続して優れた蓄光蛍光性を有する夜光性（以下、耐水夜光性という）芯鞘複合繊維、ならびに該耐水夜光性複合繊維を使用した釣り糸および他の種々の繊維製品を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】前記した課題の解決は、次の手段によって達成される。

【０００８】複合繊維における、少なくとも内層の一部

を構成する成分が蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）からなり、最表層を構成するポリマ（Ｂ）がＡＳＴＭ－Ｄ５７０に準じて測定した吸水率が０．５重量%以下の熱可塑性ポリマからなる夜光性複合繊維。

【０００９】また、次に示す手段の少なくとも１手段の採用により本発明の課題は一層好ましく達成される。

（１）蓄光性蛍光顔料として、$M^{I}_{1-x}M^{II}_{2}O_{4-x}$（ただし$M^{I}$はカルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれた少なくとも１つ以上の金属元素にマグネシウムを前記した１つ以上の金属元素に対するモル%で０～５０%添加したものからなり、M^{II}はアルミニウム、ホウ素、ガリウムから選ばれた少なくとも１つ以上の元素であり、Ｘは－０．３３≦Ｘ≦０．６０の範囲を表す。）で表される化合物に、賦活剤として、ＭＩで表される金属原子に対するモル%で０～１０%のユウロピウムおよびユウロピウム以外のランタノイド系元素を配位させた化合物結晶を粉砕・分級した粒子を用いたことを特徴とする、前記した夜光性複合繊維。

（２）蓄光性蛍光顔料のレーザー回折散乱法による平均粒径（累積粒径分布率５０%（Ｄ５０））が１．０～３．５μｍの範囲である、前記した夜光性複合繊維。

（３）夜光性複合繊維を構成する熱可塑性ポリマ（Ａ）がポリカプロアミドを代表とするポリアミドである、前記した夜光性複合繊維。

（４）夜光性複合繊維を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）がポリフッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・弗化ビニリデン三元共重合体を代表とするフッ素樹脂である、前記した夜光性複合繊維。

（５）夜光性複合繊維が３重芯鞘複合繊維または海島型複合繊維である、前記した夜光性複合繊維。

（６）夜光性複合繊維がモノフィラメントであり、更に好ましくはＪＩＳ　Ｌ１０１３の規定に準じて測定した引張強度が３．７５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上である、前記した夜光性複合繊維。

（７）夜光性複合繊維に対する蓄光性顔料の含有率が、１～２０重量%の範囲である、前記した夜光性複合繊維。

【００１０】また、本発明の夜光性複合繊維を使用することで、次に挙げる夜光性を有する繊維製品を好適に提供できる。

【００１１】すなわち、上記した夜光性複合繊維を少なくとも１部に使用した、釣り糸、衣料用繊維製品、敷物用繊維製品、装飾用繊維製品および擬装用繊維製品。

【００１２】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。

【００１３】本発明の夜光性複合繊維が含有するところの蓄光性蛍光顔料は、光を当てることで蓄光し、暗所で蛍光を発する顔料であればいかなるものも使用可能であり、例えば、ＣａＳ：Ｂｉ（Ｂｉを少量配位したＣａＳを表し、以下同様）、ＣａＳｒＳ：Ｂｉ、ＺｎＳ：Ｃｕ、ＺｎＣｄＳ：Ｃｕ、および$M^{I}_{1-x}M^{II}_{2}O_{4-x}$（ただし$M^{I}$はカルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれた少なくとも１つ以上の金属元素にマグネシウムを前記した１つ以上の金属元素に対するモル%で０～５０%添加したものからなり、M^{II}はアルミニウム、ホウ素、ガリウムから選ばれた少なくとも１つ以上の元素であり、Ｘは－０．３３≦Ｘ≦０．６０の範囲を表す。）で表される化合物に、賦活剤として、M^{I}で表される金属原子に対するモル%で０～１０%のユウロピウム、およびM^{I}で表される金属元素に対するモル%で０～１０%のジスプロシウム等他の（ユウロピウム以外の）ランタノイド系元素を配位させた化合物結晶を粉砕・分級した粒子（以下、$M^{I}M^{II}O$：Ｚ顔料という）等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００１４】これらの中でも、$M^{I}M^{II}O$：Ｚ顔料が蓄光蛍光性に優れることから特に好ましい。

【００１５】また、$M^{I}M^{II}O$：Ｚ顔料に代表される蓄光性蛍光顔料は、蛍光体をエタノール中に分散させてレーザー回折散乱法により測定した平均粒径（累積粒度粒径分布率５０%（Ｄ５０））が１．０～３．５μｍの範囲の微粒子であることがモノフィラメントが必要とする強度を保持する面でより好ましい。

【００１６】$M^{I}M^{II}O$：Ｚ顔料は、特開平７－１１２５０号公報に記載の方法で製造することができる。また$M^{I}M^{II}O$：Ｚの市販品としては、$SrAlO_{4}$：Ｅｕ，Ｄｙである根本特殊化学株式会社製品“Ｎ夜光ルミノーバ”（登録商標）Ｇ３００ＦＦ等が知られている。

【００１７】本発明の耐水夜光性複合繊維を構成する熱可塑性ポリマ（Ａ）は熱可塑性樹脂であればいずれのものでも使用することができ、例えば、ポリアミド類、ポリエチレンフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、およびポリブチレン（サクシネート／アジペート）共重合体等の飽和ポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリスチレン類、フッ素樹脂類、ポリウレタン等の熱可塑性エラストマー類、アイオノマー他の可逆架橋型熱可塑性樹脂類、ポリアセタール類、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００１８】これらの熱可塑性樹脂の中でもポリアミドが更に好ましい。

【００１９】ここで、ポリマ（Ａ）として好ましく使用することができるポリアミド類としては、例えば、ポリカプラミドであるナイロン６、ポリヘキサメチレンアジピミドであるナイロン６６、ポリ１，４－ブタンアジピミドであるナイロン４６、ポリメタキシリレンアジパミ

ドであるナイロンMXD6、ポリヘキサメチレンセバカミドであるナイロン６１０、ポリウンデカナミドであるナイロン１１、ポリドデカミドであるナイロン１２、ポリヘキサメチレンドデカミドであるナイロン６１２およびポリヘキサミチレンテレフタラミドであるナイロン６Ｔ等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの中でもポリカプラミドであるナイロン６が特に好ましい。

【００２０】これらのポリアミドは、ポリマに対応するラクタム類を定法により開環重合する、またはポリマに対応するジアミン類とジカルボン酸類とを定法により重縮合する等によって製造することができ、東レ（株）、宇部興産（株）、ユニチカ（株）、デュポン社、三菱化学（株）社等から販売されているものを使用ですることがきる。

【００２１】本発明の耐水夜光性複合繊維の最表層を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）は、ＡＳＴＭ－Ｄ５７０に準じて測定した吸水率（以下、吸水率という）が０．５重量%以下のポリマである。

【００２２】吸水率が０．５重量%より大きいポリマでは、長期間水にさらされた場合における繊維内部への水の浸入が激しく、耐水夜光性が不足した複合繊維となることから好ましくない。また、吸水率が０．３%以下であると更に好ましい。

【００２３】熱可塑性ポリマ（Ｂ）としては、吸水率が０．５重量%以下のポリマであればいかなるものでも使用することができ、例えば、フッ素樹脂類、ポリエチレンフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、およびポリブチレン（サクシネート／アジペート）共重合体等の飽和ポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリスチレン類、ポリウレタン等の熱可塑性エラストマー類、アイオノマー他の可逆架橋型熱可塑性樹脂類、ポリアセタール類、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００２４】これらの熱可塑性樹脂の中でもフッ素樹脂類が更に好ましい。

【００２５】ここで、ポリマ（Ｂ）として好ましく使用することができるフッ素樹脂類としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂（以下、ＰＶｄＦという）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（以下、ＥＴＦＥという）、およびテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・フッ化ビニリデン３元共重合体（以下、ＴＨＶという）などが挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの中でもポリフッ化ビニリデンまたはテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・弗化ビニリデン三元共重合体が特に好ましい。

【００２６】これらのフッ素樹脂類は、ダイキン工業（株）製“ネオフロン”および住友スリーエム（株）製“ＴＨＶ”などとして市販されているものを使用することができる。

【００２７】本発明の夜光性複合繊維における複合形態は、少なくとも内層の一部を構成する成分が蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）からなり、最表層を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）がＡＳＴＭ－Ｄ５７０に準じて測定した吸水率が０．５重量%以下の熱可塑性ポリマからなるものであれば、２重以上の芯鞘複合または海島型複合などいずれの複合形態でもでも良い。

【００２８】本発明の夜光性複合繊維が２重以上の芯鞘複合繊維の場合の具体的な形態の例としては、芯成分が蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）からなり、鞘成分が熱可塑性ポリマ（Ｂ）からなる２重芯鞘複合繊維、または芯鞘複合繊維における最内層成分が熱可塑性ポリマ（Ｂ）またはその他の任意の熱可塑性ポリマ、中間層成分が蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）、表層成分が熱可塑性ポリマ（Ｂ）からなる３重芯鞘繊維等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの芯鞘複合繊維の中でも、３重芯鞘複合繊維または海島型複合繊維が特に好ましい。

【００２９】夜光性繊維において夜光性を発現させる蓄光性蛍光顔料は、夜光性繊維全体に高濃度で含有されていることよりも、繊維全体に対しては少ない含有量であっても、局部的に高密度で存在する方が効率的に夜光性を発現できることができるために有利であり、本願発明の前記した３重芯鞘複合繊維または海島型複合繊維が特に好ましい理由もこの点にある。

【００３０】なお、これらの芯鞘複合繊維を構成する熱可塑性ポリマ（Ｂ）には、必要に応じて蓄光性蛍光顔料を含有させることができる。この場合における熱可塑性ポリマ（Ｂ）の蓄光性蛍光顔料の含有量は熱可塑性ポリマ（Ａ）の蓄光性蛍光顔料含有量の１０%以下が好ましい。

【００３１】また、本発明の夜光性複合繊維が海島型複合繊維の場合の具体的な形態の例としては、繊維を繊維軸と垂直に切断した断面において、熱可塑性ポリマ（Ｂ）からなる海成分中に蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）が複数の島成分として存在するものであり、本発明の夜光性複合繊維としては、上記した３重芯鞘複合繊維と共に特に好ましいものである。

【００３２】本発明の夜光性複合繊維における、蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）からなる成分（以下、ポリマ（Ａ）成分という）と、熱可塑性ポリマ（Ｂ）からなる成分（以下、ポリマ（Ｂ）成分という）との複合比率は任意に設計できるが体積比率で、ポリマ（Ａ）成分：ポリマ（Ｂ）成分＝１０～９０：９０～１０の範囲であり、２０～８０：８０～２０の範囲が更に好ましく、３０～７０：７０～３０の範囲が特に好まし

い。

【００３３】本発明の夜光性複合繊維全体に対する蓄光性蛍光顔料の含有量は任意に設計できるが、繊維製造時の操業性、夜光性能および物性面からは０．５～２０％の範囲が好ましく、１～１５％の範囲が更に好ましく、１．５～１０％の範囲が特に好ましい。

【００３４】また、少なくとも内層の一部を構成する蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）における蓄光性蛍光顔料の含有量は任意に選択できるが、３～２５重量%の範囲であり、５～２０重量%の範囲が特に好ましい。

【００３５】本発明の夜光性複合繊維とは、マルチフィラメント、ステープルファイバーおよびモノフィラメント等の任意であるが、釣り糸、人工毛髪等として使用する場合には、モノフィラメントが好ましい。本発明におけるモノフィラメントは、１本の単糸からなる連続糸であるが、使用にあたって任意の長さに切断したものや複数のモノフィラメントを収束および撚りを加えたもの等任意である。

【００３６】該モノフィラメントの断面形状はいかなるものでもよく、例えば丸、楕円、３角、Ｔ、Ｙ、Ｈ、＋、５葉、６葉、７葉、８葉などの多葉形状、正方形、長方形、菱形、繭型、馬蹄型などを挙げることができ、これらの形状を一部変更したものであってもよい。また、使用に当たってはこれら各種断面形状のフィラメントを適宜組み合わせて用いることができる。また、断面の直径は用途によって適宜選択できるが、０．０１～３ｍｍの範囲が最も良く使用される。

【００３７】本発明の夜光性複合繊維の必要強度は用途により選択できるが、釣り糸等として使用する場合には、３．７５ｃＮ／ｄｔｅｘ以上であると更に好ましい。

【００３８】本発明の夜光性複合繊維は公知の２重以上の芯鞘複合紡糸機または海島型複合紡糸機を使用して溶融紡糸し、必要に応じて延伸・熱セットすることにより製造することができる。例えば、芯鞘成分数または海島用に各々独立したエクストルーダーを有する複合紡糸機を使用して、各々の成分を別々に溶融した後、紡糸パック部に導き目的の複合構造の複合流を形成し、紡糸のノズルから紡出する。

【００３９】紡出したフィラメント糸がモノフィラメントの場合には、一般に水およびポリエチレングリコール等のポリマーに不活性な液体中を通過させ冷却固化した後、引き続いて加熱して延伸・熱固定した後必要に応じて油剤を付与し巻き取ることによって製造することができる。

【００４０】また、フィラメント糸がマルチフィラメントの場合には空気等の気体中で冷却固化した後、油剤を付与し必要に応じて交絡処理などを行い巻き取った後、所定の倍率で延伸し巻き取ることによって製造することができる。また、巻き取ることなく引き続いて延伸し巻き取ってもよい。

【００４１】なお、本発明の夜光性複合繊維において、少なくとも内層の一部を構成する成分である蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）は、熱可塑性ポリマ（Ａ）に蓄光性蛍光顔料を添加して混練しながら溶融紡糸することもできるが、溶融紡糸に先だって蓄光性蛍光顔料を含有する熱可塑性ポリマ（Ａ）組成物ペレットを作成し、溶融紡糸に供する方法が有利である。

【００４２】かくして製造される本発明の夜光性複合繊維は、耐水夜光性に優れたものであり、本発明の夜光性複合繊維を少なくとも一部に使用することにより、耐水夜光性の必要な繊維製品のみならず種々の夜光性繊維製品を提供することができる。

【００４３】本発明の夜光性複合繊維を少なくとも一部に使用した繊維製品の好ましい具体例としては、例えば釣り糸、衣料用繊維製品、敷物用繊維製品、装飾用繊維製品および誘導用繊維製品および人工毛髪、擬装用繊維製品を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【００４４】本発明の釣り糸とは、本発明の夜光性複合繊維を少なくとも一部に使用した餌釣り用道糸およびハリス、ルアーフィッシング用ライン、フライフィッシング用ラインおよびいか釣り用餌木、ツノ釣り用ライン等のことであり、夜間の釣りにおいて釣り人が糸の在処、方向および状態を目視できると共に、経時によって蛍光が弱まった場合は光を照射することで繰り返し優れた夜光性が得られ、水分による蓄光蛍光性の失効が軽減するなど極めて有用なものである。

【００４５】また、本発明における衣料用繊維製品とは、本発明の夜光性複合繊維を少なくとも一部に使用したシャツ、ズボンおよびスカート、たすき等の人、ペットおよび人形などが身にまとう繊維製品であり、暗闇において発光し、雨や汗に長時間曝されても水分による蓄光蛍光性が失効が軽減することから、例えば夜間における歩行およびジョギング等において着用する衣料品等種々の利用が可能であり有用なものである。

【００４６】また、本発明における敷物用繊維製品とは、本発明の夜光性複合繊維を少なくとも一部に使用したカーペット、マット、テーブルクロス等のことであり、消灯された暗闇においても発光することで存在を示し、例えば柄部などに選択的に本発明の夜光性複合繊維を用いた敷物は、独特の視覚的効果を得ることができ、例えコーヒーやジュース等の飲み物をこぼしたとしても水分による蓄光蛍光性が失効が軽減することから有用なものである。

【００４７】また、本発明における誘導用等繊維製品とは、虎縞ロープ、船舶係留用ロープ、生け簀用ロープ、登山用ロープおよび工事現場用ロープ等の各種ロープ類およびフラッグおよび避難誘導用順路や方向マークを織

・絹込んだマット・カーペット類およびフェンス用ネット、落下防止用ネット・シート類、電灯点滅用用ストラップ等の危険箇所、ロープの在処および方向等を人に認知させるための補助用に使用することのできる繊維製品のことであり、暗闇においても発光することで存在を示し、雨に濡れる屋外および水中で使用した場合でも水分による蓄光蛍光性の失効が軽減することから有用なものである。

【００４８】また、本発明における装飾用繊維製品とは、本発明の夜光性複合繊維を少なくとも一部に使用したリボン、カーテン、造花、帽子、スカーフ、携帯電話のストラップ等のインテリア、人、ペットおよび人形などのおしゃれや装飾用の繊維製品であり、暗闇において発光し、独特の視覚的効果を得ることができることから有用なものである。

【００４９】また、本発明における擬装用繊維製品とは、カツラ、人工毛髪のことであり、暗闇において発光し、各種ショーなどにおいて装着することにより独特の視覚的効果を得ることができることから有用なものである。

【００５０】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて説明するが、素材としての熱可塑性樹脂および実施例におけるモノフィラメントの評価は以下の方法に準じて行った。

（１）吸水率：ＡＳＴＭ　Ｄ５７０（２４ｈｒ，ａｔ２３℃）の規定に準じて測定した。

（２）引張強度：ＪＩＳ－Ｌ１０１３の規定に準じて測定した。

（３）発光の耐水持続性：５ｃｍ四方の大きさに切断した織物または編み物片または長さ１ｍのモノフィラメントを直径約５ｃｍのドーナツ状に巻いた試料を、完全に遮光した暗闇の暗室中で２３℃のイオン交換水に２４ｈｒ浸漬後、水から取り出しことで水中履歴試料を作成した。一方、イオン交換水に浸漬しない以外は同様にして空気中履歴試料を作成した。該水中履歴試料および空気中履歴試料を暗室中に設けた４０ワットの蛍光灯下３０ｃｍの位置に試料を置き、蛍光灯を点灯して３０分間試料に光を当てた後、蛍光灯を消灯し暗所で発光性を調査し、次のように評価した。

【００５１】○：純水浸漬前とほぼ同様に発光した。

【００５２】×：全く発光しなくなった。

（４）相対粘度：ＪＩＳ－Ｋ６８１０の４．４．１項記載の方法（硫酸法）に準じて測定した。

（５）極限粘度：オルソクロロフェノール１０ｍｌに試料０．１０を溶解し、温度２５℃においてオストワルド粘度計を用いて測定した。

（６）複合成分の構成比率：繊維軸に垂直な繊維薄片をミクロトームにて作成し、透過型光学顕微鏡で各複合成分の厚さまたは直径を計測することで各成分の構成体積比率を求めた。

（７）繊維に対する蓄光性蛍光顔料の含有率：理学電気工業（株）製、蛍光Ｘ線分析装置　Ｓｙｓｔｅｍ　３２７０を使用して、対象繊維を溶融・冷却して作成したプレートにおける蛍光性蓄光顔料を構成する元素の含有量を求め、蓄光性蛍光顔料の含有率に換算することで求めた。

［蓄光性蛍光顔料を含有するポリマ（Ａ）の製造］

製造例１

１００℃、真空度２６７Ｐａで１６時間乾燥したナイロン６（吸水率：１．６％）ペレット（東レ社製品、“アミラン”ナイロン樹脂ＣＭ１０４１）を２軸エクストルーダー型押出し機に供給し、２８０℃で加熱溶融させ、押出し機のバレル途中に設けた開口部から、混練後の樹脂に対して１０重量％の含有量に相当する量の蓄光性蛍光顔料（根本特殊化学社製品“Ｎ夜光ルミノーバ”Ｇ３００ＦＦ粒子（以下、G300FFという）（平均粒径１．４μｍ））を供給し、溶融したナイロン６樹脂とＧ３００ＦＦ粒子とを混練した後、混練機の先端からガット状に押し出し、冷却水槽で固化させカッティングすることで、Ｇ３００ＦＦ粒子を１０重量％含有するナイロン６ペレットを製造した。

製造例２

前記した製造例１における蓄光性蛍光顔料であるＧ３００ＦＦ粒子を、根本特殊化学社製品“Ｎ夜光ルミノーバ”Ｇ３００Ｆ（以下、G300Fという）（平均粒径９．０μｍ）に変更した以外は製造例１と同様に行って、Ｇ３００Ｆ粒子を１０重量％含有するナイロン６ペレットを製造した。

製造例３

ＰＶｄＦチップ（ダイキン社製品“ネオフロン”ＶＤＦ）（吸水率０．０４％）を２軸エクストルーダー型押出し機に供給し、２８０℃で加熱溶融させ、押出し機のバレル途中に設けた開口部から、混練後の樹脂に対して１０重量％の含有量に相当する量の蓄光性蛍光顔料Ｇ３００ＦＦを供給し、溶融したＰＶｄＦとＧ３００ＦＦ粒子とを混練した後、混練機の先端からガット状に押し出し、冷却水槽で固化させカッティングすることで、Ｇ３００ＦＦ粒子を１０重量％含有するＰＶｄＦペレットを製造した。

［実施例１～７、比較実施例１］３重芯鞘複合モノフィラメントの、最表層成分と最内層用の２成分を溶融混練するためのエクストルーダー(a)と、中間層成分を溶融混練するためのエクストルーダー(b)との２基のエクストルーダーを有し、該エクストルーダー先端に計量ギアポンプを介して、エクストルーダー(a)出の溶融ポリマ流を３重芯鞘複合モノフィラメントの最表層成分と最内層用の２成分に分割誘導する流路、およびエクストルーダー(b)出の溶融ポリマ流を３重芯鞘複合モノフィラメントの中間層に誘導する流路を有し、各成分を合流させて紡出するための円形吐出孔を有する口金を備えた紡糸

機を使用した。

【００５３】表１の実施例１～７および比較実施例１に記載のポリマ（Ｂ）ペレットをエクストルーダー(a)に供給し、前記した製造例１～３で得た蓄光性蛍光顔料を含有するポリマ（Ａ）をエクストルーダー(b)に供給して２８０℃で溶融させ、孔径２．５㎜の円形口金を通して紡糸し、液体ポリエチレングリコール冷却浴中で冷却した。次に、この未延糸を１６５℃のポリエチレングリコール延伸浴中で４．５倍に一段目延伸し、さらに１４０℃乾熱浴中で１．４２倍に二段目延伸（全延伸倍率６．４倍）し、引続いて、１５５℃の乾熱浴中に処理倍率０．９倍で通過させ熱処理を施すことにより、直径０．２８５ｍｍの３重芯鞘複合モノフィメントを得た。表１に実施例１～７および比較実施例１として、各実施例の複合成分内容、構成比、発光の耐水持続性および引張強度を示した。

［実施例８，９］海成分用のエクストルーダー(a)と、島成分用のエクストルーダー(b)との２基のエクストルーダーを有し、該エクストルーダー先端に計量ギアポンプを介して、エクストルーダー(a)出の溶融ポリマ流を海に誘導する流路、およびエクストルーダー(b)出の溶融ポリマ流を島に誘導する流路を有し、各成分を合流させて紡出するための円形吐出孔を有する口金を備えた芯鞘複合紡糸機を使用して、表１の実施例８，９に記載のポリマ（Ｂ）ペレットをエクストルーダー(a)に供給し、前記した製造例１で得た蓄光性蛍光顔料を含有するポリマ（Ａ）をエクストルーダー(b)に供給した以外は実施例１と同様に行って、直径０．２８５ｍｍで海成分

中に４島を有する海島複合モノフィラメントを得た。表１に実施例８，９として、各実施例の複合成分内容、構成比、発光の耐水持続性および引張強度を示した。

［実施例１０，１１］鞘成分用のエクストルーダー(a)と、芯成分用のエクストルーダー(b)との２基のエクストルーダーを有し、該エクストルーダー先端に計量ギアポンプを介して、エクストルーダー(a)出の溶融ポリマ流を鞘に誘導する流路、およびエクストルーダー(b)出の溶融ポリマ流を芯に誘導する流路および各々の成分を濾過するためのフィルターを有し、各成分を合流させて紡出するための円形吐出孔を有する口金を備えた芯鞘複合紡糸機を使用して、表１の実施例８，９に記載のポリマ（Ｂ）ペレットをエクストルーダー(a)に供給し、前記した製造例１で得た蓄光性蛍光顔料を含有するポリマ（Ａ）をエクストルーダー(b)に供給した以外は実施例１と同様に行って、直径０．２８５ｍｍの２重芯鞘複合モノフィラメントを得た。表１に実施例１０，１１として、各実施例の複合成分内容、構成比、発光の耐水持続性および引張強度を示した。

【００５４】発光の耐水持続性評価の結果から、本発明の夜光性複合モノフィラメントは発光の耐水持続性に優れ、水中に２４時間浸漬した後でも、水中浸漬前と同様の優れた蓄光性と夜光性を有し、水に濡れることが宿命の夜釣り用釣り糸の構成素材として好適なものである。また、衣料用、敷物用、装飾用、誘導用および擬装用等の各種繊維製品の構成素材として好適なものである。

【００５５】

【表１】

表１

No.	複合形態および繊維種類	最表層(鞘 及び 海)成分 ポリマ（Ｂ） 種類	吸水率(重量%)	構成比率(%)*1	中間層 及び 芯 及び 島成分 ポリマ（Ａ） 種類	蓄光性蛍光顔料 種類 平均粒径	含有量(重量%)	構成比率(%)*1	3重芯鞘の最内層成分ポリマ 種類	構成比率(%)*1	繊維に対する蓄光性光顔料の含有量(重量%)	発光の耐水持続性	引張強度(cN/dtex)
実施例１	３重芯鞘 モノフィラメント	ＰＶｄＦ	0.04	１４	Ｎ６	G300FF 1.4μm	１０	３３	ＰＶｄＦ	５３	２．５	○	４．８８
実施例２	(同上)	ＰＥＴ	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＥＴ	５３	３．０	○	５．２２
実施例３	(同上)	ＰＰＳ	0.2	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＰＳ	５３	３．１	○	５．０１
実施例４	(同上)	ポリ乳酸	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ポリ乳酸	５３	３．２	○	３．９５
実施例５	(同上)	ＰＰＴ	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＰＴ	５３	３．１	○	５．０６
実施例６	(同上)	ＰＰ	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＰ	５３	４．０	○	４．５６
比較実施例１	(同上)	Ｎ６	1.6	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	Ｎ６	５３	３．５	×	５．８９
実施例７	(同上)	ＰＶｄＦ	0.04	１４	Ｎ６	G300F 9.0μm	１０	３３	ＰＶｄＦ	５３	３．４	○	３．４１
実施例８	海島 モノフィラメント	ＰＶｄＦ	0.04	62.8	Ｎ６	G300FF 1.4μm	１０	9.3×4	－	－	３．７	○	４．７５
実施例９	(同上)	ＰＥＴ	0.02	62.8	Ｎ６	(同上)	１０	9.3×4	－	－	３．７	○	４．８６
実施例１０	２重芯鞘 モノフィラメント	ＰＶｄＦ	0.04	５０	Ｎ６	(同上)	１０	５０	－	－	４．１	○	４．３８
実施例１１	(同上)	ＰＥＴ	0.02	５０	Ｎ６	(同上)	１０	５０	－	－	４．７	○	４．８９

＊１：体積比率

［実施例１２～２２、比較実施例２］実施例１～１１および比較実施例１における複合モノフィラメントを、１３５ｄｔｅｘ／１０フィラメントの複合マルチフィラメントに変更した場合の結果を、実施例１２～１８および比較実施例２として表２に示す。なお、マルチフィラメントは試織した平織り物について発光の耐水持続性評価を行った。

【００５６】発光の耐水持続性評価の結果から、本発明の複合マルチフィラメントは発光の耐水持続性に優れ、水中に２４時間浸漬した後でも、水中浸漬前と同様の優れた蓄光性と夜光性を有し、釣り糸、衣料用、敷物用、装飾用、誘導用および擬装用等の各種繊維製品の構成素材として好適なものである。

【００５７】

【表２】

15　　16

表２

No.	複合形態および繊維種類	最表層(鞘 及び 海)成分 ポリマ(B) 種類	吸水率(重量%)	構成比率(%)*1	中間層 及び 芯 及び 島成分 ポリマ(A) 種類	蛍光性蛍光顔料 種類 平均粒径	含有量(重量%)	構成比率(%)*1	3重芯鞘の島内層成分ポリマ 種類	構成比率(%)*1	繊維に対する蛍光性顔料の含有量(重量%)	発光の耐水持続性
実施例１２	３重芯鞘 マルチフィラメント	ＰＶｄＦ	0.04	１４	Ｎ６	G300FF 1.4μm	１０	３３	ＰＶｄＦ	５３	２．５	○
実施例１３	(同上)	ＰＥＴ	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＥＴ	５３	３．０	○
実施例１４	(同上)	ＰＰＳ	0.2	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＰＳ	５３	３．１	○
実施例１５	(同上)	ポリ乳酸	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ポリ乳酸	５３	３．２	○
実施例１６	(同上)	ＰＰＴ	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＰＴ	５３	３．１	○
実施例１７	(同上)	ＰＰ	0.02	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	ＰＰ	５３	４．０	○
比較実施例２	(同上)	Ｎ６	1.6	１４	Ｎ６	(同上)	１０	３３	Ｎ６	５３	３．５	×
実施例１８	(同上)	ＰＶｄＦ	0.04	１４	Ｎ６	G300F 9.0μm	１０	３３	ＰＶｄＦ	５３	３．４	○
実施例１９	海島 マルチフィラメント	ＰＶｄＦ	0.04	62.8	Ｎ６	G300FF 1.4μm	１０	9.3×4	—	—	３．７	○
実施例２０	(同上)	ＰＥＴ	0.02	62.8	Ｎ６	(同上)	１０	9.3×4	—	—	３．７	○
実施例２１	２重芯鞘 マルチフィラメント	ＰＶｄＦ	0.04	５０	Ｎ６	(同上)	１０	５０	—	—	４．１	○
実施例２２	(同上)	ＰＥＴ	0.02	５０	Ｎ６	(同上)	１０	５０	—	—	４．７	○

＊１：体積比率

【００５８】

【発明の効果】本発明の夜光性複合繊維は、従来のものより発光の耐水持続性に優れ、さらには良好な強度を有＊40＊するものであり、釣り糸、衣料用、敷物用、装飾用、誘導用および擬装用等の各種繊維製品の構成素材として好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者　前田　裕平
静岡県三島市4845番地　東レ株式会社三島工場内

(72)発明者　天野　清
愛知県岡崎市昭和町字河原１番地　東レ・モノフィラメント株式会社内

(72)発明者 阿部 正志
愛知県岡崎市昭和町字河原１番地 東レ・モノフィラメント株式会社内

Ｆターム(参考) 2B107 CA03 CA04 CA20
4L035 BB31 BB58 BB74 BB81 BB89 BB91 DD14 EE07 FF01 FF02 FF04 JJ28 KK05
4L041 BA03 BA04 BA05 BA16 BA21 BA46 BC06 BC20 BD09 BD14 BD20 CA05 CA06 CA08 CA21 CA38 CA47 CB21 CB25 CB28 DD01 DD14 DD21